

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-027700

(43)Date of publication of application : 12.02.1985

(51)Int.Cl.

C30B 29/62  
C30B 25/00  
C30B 29/02  
// C01B 31/02

(21)Application number : 58-134355

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK  
ENDO MORINOBU  
KOYAMA TSUNEO

(22)Date of filing : 25.07.1983

(72)Inventor : ENDO MORINOBU  
KOYAMA TSUNEO  
KOMAKI KUNIO  
WATANABE MAKOTO

**(54) PREPARATION OF CARBON FIBER BY VAPOR -PHASE METHOD****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prepare carbon fiber continuous in high efficiency, by introducing a compound containing a transition metal to a zone to precipitate carbon fiber, decomposing it thermally, precipitating particles of the transition metal on a substrate.

**CONSTITUTION:** A substrate is set at an carrier gas inlet of a reactor equipped with nichrome wire, the substrate is introduced into the reactor in the horizontal direction at 3.0cm/min linear speed, the reaction is kept at 1,000W1,300° C, and the substrate at 1,120° C. A mixed gas of a gas of an organic compound containing a transition metal shown by the formula  $M(C_2H_5)_2$  (M is transition metal), a hydrocarbon gas, and a carrier gas is fed to the reactor, the hydrocarbon is thermally decomposed by catalytic action of the transition metal, so that carbon fiber is formed on the substrate.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—27700

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月12日

C 30 B 29/62

6542—4G

25/00

6542—4G

29/02

6542—4G

// C 01 B 31/02

1 0 1

7344—4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 気相法炭素繊維の製造法

⑯ 発明者 渡辺誠

大町市大字大町6850昭和電工株式会社大町研究所内

⑰ 特 願 昭58—134355

⑱ 出 願 昭58(1983)7月25日

⑲ 出 願 人 昭和電工株式会社

⑳ 発 明 者 遠藤守信

東京都港区芝大門1丁目13番9号

須坂市北原町615

㉑ 発 明 者 小山恒夫

㉒ 出 願 人 遠藤守信

長野市真島町梵天974

須坂市北原町615

㉓ 発 明 者 小巻邦雄

㉔ 出 願 人 小山恒夫

大町市大字大町6850昭和電工株式会社大町研究所内

長野市真島町梵天974

㉕ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称

気相法炭素繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

熱分解による気相法炭素繊維の製造法において、遷移金属を含有する化合物を気相で炭素繊維析出帯域に導き、該帯域で熱分解させ、遷移金属微粒子を基板上に析出させて炭素繊維を製造することを特徴とする気相法炭素繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の対象)

本発明は気相法による炭素繊維の製造に係り、とくに基板単位当りの炭素繊維の析出収量の向上および連続化による生産性増大を可能とする炭素繊維の気相法による製造方法に関するものである。

(従来技術)

気相法炭素繊維の製法は従来パッチ(回分)式によるのを通常とした。

この方法では一般に、セラミック基板に鉄、ニッケル等遷移金属単体またはそれらの合金から成

る微粒子を散布したものを反応炉内の反応帯域に予め固定し、不活性雰囲気となし、炉温を一定温度まで上昇したのち炭化水素、水素の混合ガスを通気し、これを熱分解して炭素繊維を生成させる方法が採られている。

上記は固定床式に属する方法であるが、更に上記パッチ方式を一步進めて、反応炉内を連続的に上記微粒子散布基板を一方向に移動させる移動床式に属する方法も採られる。

しかしながら、このような固定床式あるいは移動床式製造法においては、反応混合ガスと基板上の反応物質との接触反応にもとづく操作であるためと、反応帯域の全長にわたる温度、雰囲気湿度、反応速度等の均一条件の保持に困難があり、このため反応混合ガス組成の炭化水素の、比較的低温における中間生成物への化学変化、高温帯における高熱分解生成物、またはタール質、遷移質状粘性中間物質の生成が見られ、これらが基板へ付着し、基板への繊維生成は著しく阻害される。これは炭素繊維生成のため触媒的作用をする金属微粒

子が上記付着物に隠蔽されてその活性を喪失し、かつ、反応領域内における炭化水素熱分解物との接触が不十分になるためである。

上記の欠点は固定床式の場合に限らず、移動床式の場合において、反応ガス流方向と基板移動方向が同一方向の場合にも対向流の場合にも生じうる。

#### (発明の目的)

本発明は上記従来法の欠点を除去するため、微粒状遷移金属を炭化水素、キャリア・ガス混合ガスと共に同時混合して反応器に送入し、炭素繊維析出帯域において該遷移金属の触媒作用により炭化水素を熱分解せしめることにより、高効率にて連続的に炭素繊維を生成する気相法炭素繊維の製造法を提供することにある。

#### (発明の構成)

本発明は上記従来法による基板上への反応生成物の粘着による反応阻害、炭素繊維の収率低下、連続操作の不可能という欠点を除去するため種々の改良法を試行した結果到達した方法であり、こ

の方法は、熱分解気相法炭素繊維の製造法において、遷移金属を含有する化合物を気相で炭素繊維析出帯域に導き、該帯域で熱分解させ、遷移金属微粒子を基板上に析出させて炭素繊維を製造することにある。

ここに遷移金属とは電子が最外殻に8個まで充填される前に内側の殻の電子数が8個から16個または32個に増加する、原子番号21(スカンジウム)から同29(銅)、同39(イットリウム)から同47(銀)、同57(ランタン)から同79(金)の元素ならびに原子番号89(アクチニウム)以上の既知元素のすべてを指称するものである。

次に本発明の方法を実施する操作について説明するに、キャリア・ガスの入口、出口双方側に基板を入出させるための二重室を備えた反応装置において、基板はキャリア・ガス入口より順次にセットされ、上下機構によって反応装置レベルに押し上げられた後水平方向移動機構により反応装置内に連続的に装入される。

微粉遷移金属を含有する有機化合物の送入は、同時に遷移金属の散布を行うものであるものでいわれる Seeding と称されるが、これは反応装置外に設けられたメタローセン蒸発装置により気化したメタローセン・ガスを水素、アルゴン、窒素ガスをキャリア・ガスとしてこれらと混合して連続的または定期的に反応装置内に導入することによって実施される。

ここにメタローセンとは一般式  $M(C_5H_5)_2$ 、(ただし M は遷移金属であり前記した定義によるものであるが、具体的には Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pd など指す) で表わされるピス・シクロペンタジエニル金属化合物のうち非電解質錯体でサンドイッチ構造の分子から成るものを指す。M が Fe, Ni の場合にはそれぞれフェローセン、ニッケルセンと呼称されることは周知である。

炭化水素ガスは上記キャリア・ガスとは別異の反応装置外の供給装置より供給される。

反応装置内盛材質はアルミナ質ムライト管を使

用するが、黒鉛、石英、コランダム質耐熱性材料を使用することも可能である。

反応装置の主体をなす反応管は、たとえば外径 120 mmφ、内径 105 mmφ、長さ 2 m のごときものが使用される。

基板は上記寸法反応管に見合う寸法としては、たとえば外径 100 mmφ、内径 85 mmφ、長さ 30 cm であり、2 つ割りのアルミナ質ムライトが通常である。

反応装置の加熱はカンタル線抵抗発熱によって行われ、炉はたとえば三分割炉のごとき型式が使用される。

基板の最高温度は 1120℃、均熱長さは上記装置の場合には約 1 m である。

反応装置内雰囲気温度は 1000℃～1300℃の範囲が最も好ましい。

また基板の送り速度は進行方向に線速度 3.0 cm/min<sup>以下</sup>であるが最も好ましい範囲は 1±0.5 cm/min である。

気化器におけるメタローセンの温度は  $M(C_5H_5)_2$

のMによって様ではないが、MがFeの場合、すなわちフェローセンにおいては(520±100)℃が好ましい。キャリア・ガスの流量は(200±50)cc/minの範囲が好ましい。

Seedingの方法は定期的(間歇的)の場合が最も通常であるが、この場合最適の方法はキャリア・ガスの反応装置内導入時間1.0分とし50分間隔で繰り返すサイクルが最適である。

混合ガスは炭化水素ガスを水素、アルゴン、チタニウムガス等で希釈して使用されるが該希釈ガスは一種以上の混合で使用されることはなく、単独で使用され、その種類と量の選択はメタローセンの融点、沸点によって決定される。

混合ガスのうち炭化水素がメタローセンの場合、 $C_2H_6$ の濃度は約7%となる如く $H_2$ ガスによって希釈される。容積比の最適範囲は炭化水素2~5.0 vol %である。而して、この混合ガスの流量は300~500 cc/minの範囲、400±50 cc/minが最適である。

反応装置内への基板の搬入、搬出は入口、出口

入後、50分間停止し、これをくり返した。

操業開始後4時間にて操業を停止し送入ガスをアルゴンに切換えて放冷後基板を炉外に取り出し、生成した炭素繊維を剥ぎ取り秤量した。

この結果、生成炭素繊維量は1.3g/時間、平均繊維径1.25μ、平均長さ7cmの均質な炭素繊維が得られた。該繊維の引張強さは平均2.55 kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### (比較例)

パッチ式により実施例と同一の炉、同一温度、キャリア・ガス組成により、予め基板に遷移金属を散布(スプレー)した上に炭化水素、水素ガスの混合ガスを実施例と同一条件で通じて得た炭素繊維においては生成量0.7g/時間、平均長さ3cm繊維状のものの一部粒状のものを含む不均質な炭素繊維を得るにすぎなかった。繊維部分の引張強さは最大9.5 kg/mm<sup>2</sup>、平均5.0 kg/mm<sup>2</sup>にすぎなかった。

#### (実施例2)

実施例1と同一条件において(ただし、基板は

部シャッタにより空気/H<sub>2</sub>パージを行った上で実施されるが安全上ならびに炭素繊維生成雰囲気上から見て支障はない。

微粒状遷移金属の粒度範囲は300Å以下が好ましい。

#### (実施例1)

カンタル線発熱体を備えた電気管状炉内にアルミナ系ムライト質炉芯管(内径10.5mmφ、長さ2000mm)を水平に配備し、炉芯管内にアルミナ基板(内径8.5mmφ、長さ300mm、2つ割り、アルミナ系ムライト質)を自動連続送り装置により炉外より順次反応管(炉)内に装入し、炉内温度を1200℃、基板温度1100℃に保持した。

炉芯管の一端はガスおよび微粒遷移金属化合物導入管、他端には排気管を設ける。導入管を介してベンゼン7 vol %を含む水素ガスを毎分400 ccを通し、また気化器における温度520℃のフェローセンを水素ガスと共に水素ガス200 cc/分の割合にて炉内に通した。

このキャリアガスの通気方法は10分間継続装

固定式)遷移金属化合物としてニッケルセンを使用した場合、得られた炭素繊維は平均径1.7μ、平均長さ6.6cm、均質かつ均長であり、その引張強さは平均2.40 kg/mm<sup>2</sup>であった。

上記結果が示すように、基板上に予め遷移金属を散布した固定床式に比較し、遷移金属をキャリアガス、炭化水素と共に装入して気相で炭素繊維析出帯に導いて熱分解させる本発明の方法は、炭素繊維生成量、生成速度、生成繊維の均質性及び繊維の引張強度において格段の相違のあることは明白である。

特許出願人 昭和電工株式会社

遠藤 守 信

小山 恒 夫

代理人 弁理士 菊地 精一